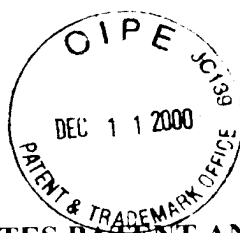


DOCKET NO.: 194344US0



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Jakob SCHARF, et al.

SERIAL NO.: 09/644,556

FILED: August 24, 2000

FOR: STABILIZED MONOMER COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	199 40 623.5	August/27/1999

The certified copy of the corresponding Convention Application:

- ☒ is submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee.
- ☐ was/were filed in prior U.S. Application Serial No. _____, filed _____.
- ☐ was/were submitted to the International Bureau in International PCT Application Number _____. Receipt of the certified copy (ies) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) U.S. Application Serial No.(s) _____ were filed in prior U.S. Application Serial No. _____, filed _____; and
- (B) U.S. Application Serial No.(s) _____

- ☐ is/are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

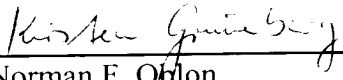


22850

Tel.: (703) 413-3000
Fax: (703) 413-2220
NFO:KAG:ekd
I:\user\KGRUN\194344.priority.wpd

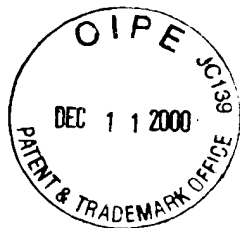
Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No.: 24,618

Kirsten A. Grueneberg, Ph.D.
Registration No.: 47,297



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 40 623.5

Anmeldetag: 27. August 1999

Anmelder/Inhaber: RÖHM GMBH Chemische Fabrik, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Stabilisierte Monomierzusammensetzung

IPC: C 07 C, C 07 B, C 09 k

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joos:

r 465

23. August 1999

mai/dvh

f:\ib41:p\lspanm\dvh00011.rtf

RÖHM GMBH
Chemische Fabrik
Kirschenallee

D-64293 Darmstadt

Stabilisierte Monomierzusammensetzung

Stabilisierte Monomierzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Monomierzusammensetzungen sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Die Stabilisierung von Monomierzusammensetzungen ist ein weithin bekanntes Problem. So zeigen beispielsweise insbesondere Derivate der Methacrylsäure unerwünschte, vorzeitige Polymerisation. Speziell bei erhöhten Temperaturen steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark an. Viele Verfahren zur Herstellung von acrylischen Monomeren umfassen typischerweise jedoch Prozeßschritte, wie beispielsweise Destillationen, bei denen die Temperatur erhöht wird. Um diese Reinigungsprozesse dennoch durchführen zu können, ist die Stabilisierung der zu reinigenden Monomere notwendig. Auch eine längerfristige Lagerung führt dazu, daß Polymere entstehen. Insbesondere bei Lichteinwirkung treten diese Alterungserscheinungen auf.

Es ist zwar möglich, diese Polymerisation durch Zugabe von hohen Mengen an bekannten Inhibitoren zu vermindern. Dies führt jedoch dazu, daß eine erwünschte Polymerisation anschließend nur durch Zugabe von entsprechend großen Mengen an Initiatoren erreicht werden kann. Bei einer sehr großen Menge an zugegebenem Inhibitor muß dieser vor einer Polymerisation jedoch abgetrennt werden, da andernfalls hohe

Molekulargewichte verhindert werden. Aus diesem Grunde sollten möglichst geringe Inhibitorkonzentrationen eingesetzt werden.

Bekannte Polymerisationsinhibitoren für Acrylate umfassen beispielsweise Phenothiazin, Hydrochinon, insbesondere Hydrochinonmonomethylether und Benzochinon. Des weiteren ist auch die Verwendung von N,N-Diethylhydroxylamin bekannt. So offenbart z.B. die europäische Patentanmeldung EP-A-0 266 906 die synergistische Wirksamkeit von Hydroxylaminen in Kombination mit Phenylendiaminen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Kombination in Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten allein unzureichend ist. So treten insbesondere bei der destillativen Aufreinigung Ausbeuteverluste auf.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine stabilisierte Monomerzusammensetzung anzugeben, die über lange Zeit lagerfähig ist, ohne daß der vorhandene Inhibitor nicht mehr durch Zugabe von Initiatoren überfahren werden könnte, also auch hohe Polymerisationsgrade ohne Abtrennung des Inhibitors erhalten werden können.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine stabilisierte Monomerzusammensetzung aufzufinden, die besonders zur Destillation geeignet ist.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen zu finden, die eine hohe Produktausbeute bei der Herstellung von Hydroxyalkyl-(meth)acrylaten ermöglichen.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere nicht einzeln aufgeführte Aufgaben, die sich jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen, durch stabilisierte Monomerzusammensetzungen mit den Merkmalen des Anspruchs 1. So sind Gegenstand der Erfindung stabilisierte Monomerzusammensetzungen, die mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und eine stabilisierend wirkende Menge einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin aufweisen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Monomerzusammensetzungen sind Gegenstand der rückbezogenen Ansprüche. So können die erfindungsgemäßen Monomerzusammensetzungen insbesondere weitere allgemein bekannte Inhibitoren und Antioxidantien umfassen. Hinsichtlich des Verfahrens zu Herstellung liefert Anspruch 9 die Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- ⇒ Erfindungsgemäß stabilisierte Monomerzusammensetzungen sind auch bei Lichteinwirkung langzeitlagerfähig.
- ⇒ Monomere, die gemäß der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, können besonders leicht durch Destillation aufgereinigt werden.
- ⇒ Stabilisierte Monomerzusammensetzungen können des weiteren durch bekannte Reaktionen umgesetzt werden, in denen das Monomer unter Erhalt der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung verändert wird, ohne daß diese Umsetzung zu besonders hohen Ausbeuteverlusten führt.
- ⇒ Ganz besonders überraschend ist, daß durch die erfindungsgemäße Kombination auch Monomere stabilisiert werden, die sich in der Gasphase befinden.

Ethylenisch ungesättigte Monomere sind Verbindungen, die zumindest eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung aufweisen. Zu diesen ethylenisch ungesättigten Monomeren gehören u.a. Vinylester, (Meth)acrylsäure, Ester der (Meth)acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethyl(meth)acrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z.B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem

Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Die Schreibweise (Meth)acryl umfaßt Methacryl, Acryl und Mischungen aus beiden.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind (Meth)acrylsäure sowie Derivate der (Meth)acrylsäure. Diese Verbindungen können beispielsweise gemäß Formel 1 dargestellt werden,



worin der Rest R^1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, der Rest R^2 Wasserstoff, einen Arylrest, der auch Heteroatome enthalten kann, wie beispielsweise Phenyl und Imidazol, sowie einen gradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen darstellt, der sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein kann, und auch Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten

kann, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Isobornyl, Vinyl, Propenyl, Butinyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dimethylamino)propyl, 2-Hydroxypropyl und 2-Hydroxyethyl.

Zu diesen Verbindungen gehören u.a.

Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, sowie Aminoalkyl(meth)acrylate, wie Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA).

Die den (Meth)acrylsäureestern entsprechenden (Meth)acrylsäureamide sind ebenfalls eine bevorzugte Gruppe von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Hierzu gehört beispielsweise N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAFMA).

Die ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein.

Die Verbindungen N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin („Kupferron“) sind in der Fachwelt

weithin bekannt und von einer Vielzahl von Anbietern kommerziell erhältlich. N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin ist eine saure Verbindung, wobei deren Salze, wie beispielsweise das Ammonium-, Aluminium-, Kupfer-, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumsals, ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßt werden sollen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Komponenten N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin in einer synergistischen Menge.

Synergismus bedeutet hierbei, daß die inhibierende Wirkung der Kombination größer ist als die Inhibierung die aufgrund der Wirksamkeit der einzelnen Verbindungen erwartet werden kann.

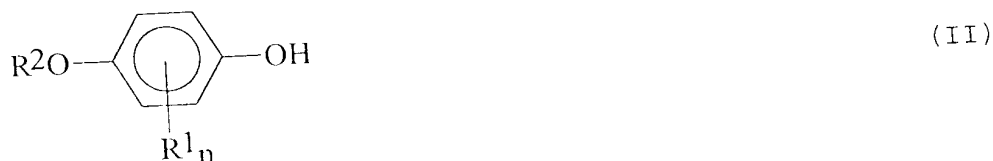
Vorzugsweise liegt das Verhältnis von N,N-Diethylhydroxylamin zu N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin, bezogen auf das Gewicht, im Bereich von 1:1 bis 10:1. Die Menge des N,N-Diethylhydroxylamins liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 500 ppm, wobei das N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin bevorzugt in einer Menge im Bereich von 10 bis 500 ppm vorhanden ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Der untere Grenzwert ergibt sich aus der Lagerfähigkeit der stabilisierten Monomerzusammensetzung. Werden weniger als 10 ppm der jeweiligen stabilisierend wirkenden Verbindung eingesetzt, so ist die

Lagerfähigkeit für viele Zwecke unzureichend. Falls nur eine relativ geringe Stabilisierung der Monomierzusammensetzung erwünscht ist, können auch geringere Mengen eingesetzt werden.

Der obere Grenzwert ergibt sich einerseits aus wirtschaftlichen Gesichtspunkte, andererseits sollte eine erwünschte Polymerisation, die durch Initiatoren gestartet wird, möglich sein. Dementsprechend hat sich der obere Grenzwert als eine vorteilhafte Ausgestaltung erwiesen, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere Inhibitoren aufweisen. Diese sind in der Fachwelt weithin bekannt. So können beispielsweise 1,4-Dihydroxybenzole zur Stabilisierung zusätzlich zugegeben werden. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (II) wiedergeben



worin

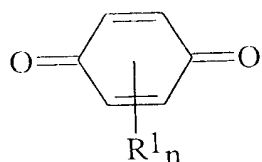
R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier

Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br;

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und

R^2 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (III) beschreiben



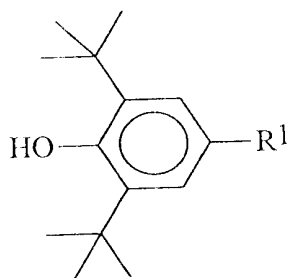
(III)

worin

R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist.

Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (IV) eingesetzt

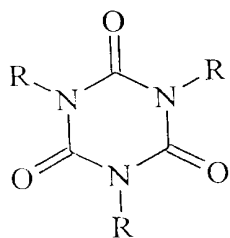


(IV)

worin

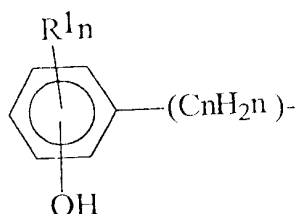
R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propriionsäureester mit 1 bis 4 wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen sterisch gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (V) dar



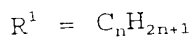
(V)

mit R = Verbindung der Formel (VI)



(VI)

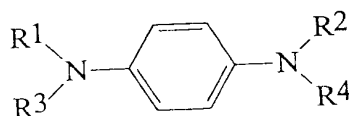
worin



mit $n = 1$ oder 2 ist.

Eine weitere Gruppe von bekannten Inhibitoren und Antioxidantien sind Amine, insbesondere sterisch gehinderte Amine.

Zu diesen gehören insbesondere Phenylendiamine, die durch Formel (VII) darstellbar sind



(VII),

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig Wasserstoff sowie Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Reste mit jeweils bis zu 40, vorzugsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff ist.

Beispielhafte p-Phenylendiamine umfassen p-Phenylendiamin worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff sind;

N-Phenyl-N'-alkyl-p-phenylendiamine beispielsweise,
 N-Phenyl-N'-methyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-ethyl-
 p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-propyl-p-phenylendiamin,
 N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-
 n-butyl-p-phenylendiamine, N-Phenyl-N'-isobutyl-p-
 phenylendiamin, N-Phenyl-N'-sec-butyl-p-phenylendiamin,
 N-Phenyl-N'-tert-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-
 pentyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-hexyl-p-
 phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1-methylhexyl)-p-
 phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-
 phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,4-dimethyl-pentyl)-p-
 phenylendiamin;

N-Phenyl-N',N'-dialkyl-p-phenylendiamine, wie
 beispielsweise N-Phenyl-N',N'-dimethyl-p-phenylen-
 diamin, N-Phenyl-N',N'-diethyl-p-phenylendiamin,
 N-Phenyl-N',N'-di-n-butyl-p-phenylendiamin N-Phenyl-
 N',N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-
 methyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin;

N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise
 N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und N,N'-Diethyl-
 p-phenylendiamin;

N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise
 N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diisobutyl-
 p-phenylendiamin;

N,N'-Diaryl-phenylendiamine, wie beispielsweise
 N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin;

N,N,N'-Trialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N,N'-Trimethyl-p-phenylendiamin, N,N,N'-Triethyl-p-phenylendiamin.

Darüber hinaus bilden Phenazin-Farbstoffe eine weitere bevorzugte Gruppe. Diese umfassen insbesondere Indulin und Nigrosin. Nigrosin entsteht durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metallischem Eisen und FeCl_3 . Hierbei sind alkohollösliche Anilinfarbstoffe bevorzugt, die beispielsweise 5 Benzolkerne umfassen können, wie Dianilido-N,N-diphenylphenosafranin. Diese Stoffe sind weithin bekannt und können kommerziell erhalten werden.

Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert. butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxoperopoxymethyl]]1,3-propandiylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, tert.-Butyl-3,5-dihydroxybenzol oder Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD) zusätzlich zu N,N-

Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin eingesetzt.

Je nach Zweck kann auf den Einsatz weiterer Inhibitoren verzichtet werden. Bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt der Anteil der zusätzlichen Inhibitoren einzeln oder als Mischung für viele Anwendungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung jedoch 0,01 - 0,5 % (wt/wt).

Viele dieser Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäß stabilisierte Monomierzusammensetzungen kann weitere Bestandteile enthalten. Hierzu gehören Lösungsmittel, wie beispielsweise Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Methylisobutylketon sowie Methylethylketon.

Des weiteren sind bekannte Zusatzstoffe, wie Antibindemittel, Antistatika, Antioxidantien, Biostabilisatoren, chemische Treibmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbmittel, Gießverbesserungsmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, organische Phosphorverbindungen, Öle, Pigmente, Schlagzähigkeitsverbesserer, Verstärkungsmittel, Verstärkungsfasern, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher bevorzugte Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch Mischen von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer und einer stabilisierend wirkenden Menge einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin erhalten werden. Weitere, allgemein bekannte Inhibitoren und Antioxidantien, wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylether und DPPD, können hierbei ebenfalls zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden ihre Verwendung beispielsweise bei der Aufreinigung von Reaktionsmischungen. Es hat sich gezeigt, daß durch Zusatz einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin eine sehr wirksame Stabilisierung während einer thermischen Belastung, die bei der Aufreinigung durch Destillation auftreten kann, erzielt wird.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere dazu geeignet, mit ihnen 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate zu erzeugen. Durch die Inhibierung einer unerwünschten Polymerisation mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination aus N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin werden sowohl die (Meth)acrylsäurereaktanten als auch die hieraus durch Umsetzung, beispielsweise mit Oxiranen, erhaltenen Hydroxyalkyl(meth)acrylate an einer radikalischen Polymerisation gehindert.

Beschrieben sind diese Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, bei denen eine

Oxiranverbindung mit (Meth)acrylsäure in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Katalysators und mindestens einer inhibierend wirkenden Verbindung umgesetzt wird, beispielsweise in EP-A-0 134 133, GB-PS 1 195 485, DE-PS 1 911 447 und JP-A-93-293 285.

Zu den Oxiranverbindungen, die auch als Epoxide bezeichnet werden, gehören unter anderem Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und/oder 2,3-Butylenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid, 1,2,3,4-Diepoxibutan, 1,2,5,6-Diepoxihexan, Epichlorhydrin und Glycidylester. Diese Verbindungen können sowohl einzeln als auch als Mischung verwendet werden.

Bevorzugte Katalysatoren dieser Umsetzung sind beispielsweise Chrom(III)-Verbindungen, wie Chrom(III)carboxylate und Chrom(III)alkoxide. Hierzu gehören unter anderem Chrom(III)hexanoat, Chrom(III)pentanoat, Chrom(III)butyrat, Chrom(III)-2-ethylhexanoat, Chrom(III)-2-ethyldecanoat, Chrom(III)oleat, Chrom(III)stearat, Chrom(III)acrylate, Chrom(III)methacrylate, Chrom(III)benzoate und Chrom(III)acetat. Des weiteren werden auch Eisen(III)-Verbindungen, wie Eisen(III)methacrylat, zur Katalyse der zuvor genannten Umsetzung eingesetzt. Häufig werden Eisen(III)- und Chrom(III)-haltige Katalysatoren kombiniert.

Die zuvor genannten Katalysatoren und Oxiranverbindungen können im allgemeinen kommerziell erhalten werden.

Die Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Oxiranen findet vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 15-90°C und bei einem Druck von 1 bis 5 bar statt.

Des weiteren sind insbesondere N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMA) und/oder Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) enthaltende Zusammensetzungen über lange Zeit äußerst lagerfähig, ohne daß die zugegebene Inhibitorkonzentration nicht durch Initiatoren überfahren werden könnten. Eine Abtrennung der Initiatoren vor der Polymerisation ist daher für viele Anwendungen nicht notwendig.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiel 1

Destillation von 2-Hydroxyethylacrylat-Rohester

In einem Labordünnschichtverdampfer DS25 (Normschliff Geräte GmbH Wertheim) mit 30 cm langer verspiegelter Füllkörperkolonne (6 x 6 mm V4A-Stahlwendeln), automatischem Kolonnenkopf, Produktkühler, Intensivkühler, Vakuumeinrichtung und Schlauchpumpe wurden 6 kg 2-Hydroxyethylacrylat-Rohester kontinuierlich destilliert. Der Rohester war mit

200 ppm Hydrochinon, 600 ppm Hydrochinonmonomethyl-
ether, 200 ppm Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD) und
50 ppm Nigrosin (Nigrosinbase BA, Bayer AG)
stabilisiert.

Der Anteil des 2-Hydroxyethylacrylats betrug gemäß
GC-Analyse 84 Gew.-%. Nach Zugabe von 2,8 ml einer
85%igen wäßrigen Lösung (400 ppm) N,N-Diethyl-
hydroxylamin und 50 ppm Kupferron (N-Nitroso-N-
Phenylhydroxylamin-Ammoniumsalz) in Form einer 10%igen
wäßrigen Kupferronlösung (3 ml) wird die Destillation
begonnen.

Innerhalb von 8,5 Stunden wurde bei einer Produkt-
Temperatur von 130 °C, einem Druck im Bereich von 10
bis 12 mbar und einer Rotordrehzahl von 700 U/min keine
Polymerisation beobachtet.

Es wurden 4800 g 2-Hydroxyethylacrylat mit einer durch
Gaschromatographie (GC) bestimmten Reinheit von 98,6%
erhalten. Das gereinigte Produkt wies eine Farbzahl
gemäß APHA von 6 auf, wie diese nach DIN ISO 6271
bestimmt werden kann.

Vergleichsbeispiel 1

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wie Beispiel 1
durchgeführt, außer daß nur 50 ppm Kupferron, ohne
Zusatz von N,N-Diethylhydroxylamin, eingesetzt wurden.

Nach 5 Stunden trat eine Polymerisationsbildung in der Destillationskolonne auf, so daß die Destillation abgebrochen werden mußte.

Des weiteren wurde ein verminderte Ausbeute von 2430 g festgestellt. Die Farbzahl betrug 11, die Reinheit des Produkts lag bei 98,5% (GC).

Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 2 wurde durchgeführt wie Beispiel 1, außer daß zur Stabilisierung eine Mischung aus 500 ppm N,N-Diethylhydroxylamin und 500 ppm Vitamin K (2-Methyl-1,4-Naphthochinon), ohne Zusatz von Kupferron, verwendet wurde.

Hierbei war die Polymerisatbildung in der Kolonne so stark, daß der Versuch abgebrochen werden mußte, ohne daß größere Mengen an 2-Hydroxyethylacrylat isoliert werden konnten.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Monomierzusammensetzung, die mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und eine stabilisierend wirkende Menge einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin aufweist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, daß die Zusammensetzung die Komponenten N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin in einer synergistisch wirkenden Menge aufweist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von N,N-Diethylhydroxylamin zu N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin im Bereich von 1:1 bis 10:1, bezogen auf das Gewicht, liegt.
4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das N,N-Diethylhydroxylamin in einer Menge im Bereich von 10 bis 500 ppm und das N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin in einer Menge im Bereich von 10 bis 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.
5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung weitere Inhibitoren und Antioxidantien aufweist.

6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ein Derivat der (Meth)acrylsäure ist.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivat der (Meth)acrylsäure N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPMA), N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid (DMAEMA) und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat ist.
8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich ein Lösungsmittel aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und eine stabilisierend wirkende Menge einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin mischt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Monomierzusammensetzungen, die mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und eine stabilisierend wirkende Menge einer Kombination von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind langzeitlagerfähig. Des weiteren ermöglichen die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung die Herstellung von 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten in besonders hohen Ausbeuten.